

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP8287951
Publication date: 1996-11-01
Inventor(s): HAYASHI YOSHITAKA; KATAGIRI NOBUO; KUROSAWA YOSHIKO; KAHATA TOSHIYUKI; OSAWA TOSHIYUKI
Applicant(s): RICOH CO LTD
Requested Patent: ☐ JP8287951
Application Number: JP19950108988 19950410
Priority Number (s):
IPC Classification: H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which is excellent in a low temperature characteristic, a self-discharging characteristic and a cycle characteristic and uses a composite electrode of a soluble conductive high polymer and a particle-like electrochemical active material.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery is composed of at least a positive electrode, electrolyte and a negative electrode. A mixture of at least one kind of conductive high polymer material and at least one kind of particle-like electrochemical active material as an electrode material or a material containing at least one kind of sulfonic acid type anion as electrolyte, is used in this nonaqueous electrolyte secondary battery.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] Progress of the miniaturization of electronic equipment in recent years, thin-shape-izing, and lightweight-izing has a **** better potato's, and has especially turned from the desktop type small lightweight to the laptop type and the notebook type in OA field. in addition, the field of new small electronic equipment, such as an electronic notebook and an electronic still camera, also appears, and, in addition to the miniaturization of the further conventional hard disk and a floppy disk, research of the memory card which is small new memory media is also advanced Highly efficient-ization has been required also of the rechargeable battery supporting such power in the wave of the miniaturization of such electronic equipment, thin-shape-izing, and lightweight-izing. Development of a lithium secondary battery has been quickly furthered in such a request as a high-energy density cell which changes to a lead cell or a nickel-cadmium battery. As an active material of a lithium secondary battery, it is transition-metals oxides, such as TiS_2 , MoS_2 , CoO_2 , V_2O_5 , and FeS_2 , NbS_2 , ZrS_2 , VSe_2 , MnO_2 , the multiple oxide of these and Li, or a transition-metals chalcogen compound, and many examples which used inorganic material as an active material are studied. Such a material could take the lithium ion in the structure in reversible electrochemically, and development of a lithium secondary battery has been furthered by using this property. Generally, since the density of the active material itself is high, the lithium secondary battery which makes such inorganic material an active material has the feature of being easy to constitute the cell of a high energy density. On the other hand, the diffusion rate of the lithium ion in the active material in the electrode reaction accompanying the charge and discharge of a cell is slow, for this reason, a voltage drop is started at the time of a heavy load, and rapid charge and discharge are easy to be spoiled. Moreover, since conductivity also has many scarce things while there are not the inorganic active material itself and processability, it is common to processing to an electrode to add a binder and an electric conduction agent. In this case, as conditions for the binder used, it is the high-melting point matter which does not dissolve in the electrolytic solution, and the thing that it is fully a particle is mentioned, the binder of polyolefine systems, such as Teflon or polyethylene, and polypropylene, is fixed now, and current collection is performed from electric conduction assistants, such as acetylene black which exists between them. In case

insertion-discharge of the repeat of charge and discharge, i.e., the electrolyte cation of a under [an inorganic active material crystal], is repeated, the efficiency of insertion-discharge of the electrolyte cation of the above [the binder without capacity as an active material of a polyolefine system] will be lowered, and decline per weight and in the energy efficiency per volume will also be caused. There was discovery of the conductive polymer which can perform electrode reaction by recent years coming in the development process of the lithium secondary battery which makes such inorganic material an active material, and carrying out occlusion discharge of the anion in reversible as possibility of the electrode active material of a lithium secondary battery. As an application to the cell of a conductive polymer, a polyacethylene (for example, JP,56-136489,A), polypyrrole (2561 for example, the 25th cell debates, the collection of lecture summaries, p 1984), the poly aniline (for example, the electrochemistry association 50th convention, the collection of lecture summaries, p2281-1984), etc. are reported. A conductive polymer is lightweight as an electrode material, it has the features, such as high power density, and also is excellent in current collection nature with the conductivity which is a property peculiar to material, and shows a high cycle property to 100% of depth of discharge. moreover, a self-binding property is good -- etc. -- it has the feature it is featureless to inorganic material However, in order for a low reason for a conductive polymer to have the problem that a volume energy density has small bulk density compared with an inorganic active material and to solve this, a conductive polymer and an inorganic active material are compounded and compensating mutual demerit is proposed (JP,3-301068,A). LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, etc. have mainly been conventionally examined as an electrolyte combined with such an electrode material. However, these electrolytes had a fault without the cycle property good for the bottom of severe environment, such as low temperature and an elevated temperature, that performance degradation is large. Then, using LiCF₃SO₃ for the purpose of an improvement of a low-temperature property and a cycle property is proposed (for example, JP,2-15568,A, JP,4-233168,A, etc.).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the system which combined the fusibility conductive polymer, the composite electrode of a particle-like electrochemistry active material, and the electrolyte as mentioned above, there was a problem that performance degradation, such as a low-temperature property, a cycle property, and a self-discharge property, was large, conventionally. Then, this invention is the system which used the composite electrode of a fusibility conductive polymer and a particle-like electrochemistry active material, and aims at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the low-temperature property, the self-discharge property, and the cycle property.

[0004]

[The means for solving invention] In order to solve the above-mentioned technical problem, the composite electrode of a fusibility conductive polymer and a particle-like electrochemistry active material is used for this invention. In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which this invention persons come to combine a positive electrode, an electrolyte, and a negative electrode as a result of examining and choosing the electrolyte used as this electrode and the optimal combination at least Below at least 1 kind of particle-like electrochemistry active material [[conductive polymer / [it is hereafter called an active material (1)] / at least one kind of] By using combining the

electrolyte containing the lithium salt which has the composite electrode with] and at least one kind of sulfonic-acid system anion which are called an active material (2). It found out that the nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which the low-temperature property, the self-discharge property, the cycle property, etc. have been improved sharply was obtained, and resulted in this invention. That is, this invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery used combining the electrolyte containing the lithium salt which has at least one kind of sulfonic-acid system anion using the composite electrode of at least one kind of conductive polymer, and at least one kind of particle-like electrochemistry active material. Although the conductive polymer of this invention is a material which shows ** conductivity which has the capacity as a ** active material, which is not dissolved in ** electrolytic solution, and which has the binding property between ** polymeric materials and Redox activity conductive polymers, such as a polyacetylene, polypyrrole, the poly thiophene, the poly aniline, poly diphenyl benzene, a polyvinyl carbazole, and the poly triphenylamine, can be mentioned, especially an effect is large when using a fusibility macromolecule as the aforementioned conductive polymer. As a fusibility conductive polymer, poly long-chain alkyl thiophenes, such as the poly hexyl thiophene and polydodecylthiophene, a poly alkoxyl thiophene, a poly alkoxyl pyrrole, the poly aniline, etc. can be used. Also in these, the electric capacity per weight is comparatively large, and the poly aniline which can perform charge and discharge comparatively stably is desirable. Although the poly aniline carries out the polymerization of the aniline and is manufactured by a chemistry polymerization, electrolytic polymerization, etc., the sheet-like electrode produced by the poly aniline manufactured especially by the chemistry polymerization has good film production nature, and it is rich in flexible nature. These polymeric materials can be used being able to dissolve in organic solvents, such as a dimethylformamide, N-methyl pyrrolidone, and a tetrahydrofuran.

[0005] In the electrode used for the rechargeable battery of this invention, the electrode which has the feature it is featureless to the inorganic material of it being lightweight, excelling in high power density and current collection nature, and excelling in fabricating-operation nature is realizable by mixing at least one kind of active material (1), and at least one kind of active material (2). If the case where the mixture of at least one kind of active material (1) and an active material (2) is used for a positive electrode is described The amount of the active material in a positive active material (2) is effective in the range within 98wt%. More than at 98wt%, there is a problem in respect of binding capacity or ion conductivity, and an effect remarkable in energy density is not accepted and cannot fully pull out the performance of both active material, especially an active material (2) less than [30wt%]. When the mechanical strength of an electrode is also taken into consideration, the amount of an active material (2) is 65 - 95wt% preferably. Moreover, the active material (1) which is a conductive polymer fixes an active material (2) as a binder. At this time, an active material (2) serves as a gestalt which has the whole included by the active material (1), consequently it will be electrified by all the surroundings of an active material (2). As the compound method of an active material (1) and an active material (2) I. The method of carrying out optimum dose extraction of an active material (1) and (2), and mixing enough, the method of mixing (2) with an active material (1) enough in the solvent which dissolves II. active material (1) in part at least, The method of compounding by manufacturing an active material (1) chemically or

electrochemically under existence of an III. active material (2) etc. is used preferably. In order to composite-ize an active material (1) and (2) at a uniform rate especially, it is still more desirable to perform composite by mechanochemical technique by Technique I, and it is desirable to use the technique of II in the point of obtaining a high-density composite electrode. Moreover, it is also possible to use both of technique of I and II. Moreover, the electrode which consists of the aforementioned active material (1) and active material (2) in this invention is excellent in processability, it is suitable for producing eye a flexible hatchet and a sheet-like electrode, and demonstrating the performance which was excellent as an electrode at the time of making a thin cell was checked. As an active material (2), MnO_2 , Mn_2O_3 , CoO_2 , NiO_2 and TiO_2 , V_2O_5 , V_3O_8 , Cr_2O_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, the metallic oxide of $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ grade, One sort or complex beyond it chosen from metallic sulfide, such as TiS_2 , MoS_2 , and FeS , these compounds, the multiple oxide of a lithium, and a carbon body can be illustrated. Since it says that a banazin-san ghost has an active material (1) and near potential of operation especially, it is desirable.

[0006] As an electrolyte salt in this invention, at least one sort of electrolysis salts of the lithium salt which has a sulfonic-acid system anion are used. $\text{LiX}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$ [X of the electrolyte salt which has the aforementioned sulfonic-acid system anion is N, C, O, or CR (R is an alkyl group), and n is the integer of 1-3.] ** -- although it can express like, it is desirable for there to be LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiCH}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, etc., especially to use $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ as the example These electrolytes have the effect of that are easy to permeate the active material (1) which is an electrode active material, therefore charge in a short time is attained, a cycle property being improved. Although the electrolyte using ethylene carbonate etc. as a solvent has the problem that conductivity deteriorates when it becomes low temperature, there is an effect of a low-temperature property being improved by using the lithium salt which has a sulfonic-acid system anion. In the lithium salt contained in the aforementioned sulfonic-acid system electrolyte, you may mix the electrolyte of the kind of further others. For example, since the corrosion of a charge collector can be prevented if at least one kind in lithium salt with the halogenide anion of Va group element, the halogenide anion of an IIIa group element, and perchloric acid anion other than sulfonic-acid system lithium salt is made to contain, it is desirable. Since the corrosion of a charge collector can be prevented and the cell of high-energy density can be obtained further further especially, the case where it uses combining formulas $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and LiBF_4 is still more desirable. as the non-aqueous solvent which is an electrolytic component -- usually -- a carbonate solvent (propylene carbonate --) Ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, an amides solvent (N-methyl formamide --), such as diethyl carbonate N-ethyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N-ethyl acetamide, N-methyl PIROJIRINON, and a lactone solvent (gamma-butyl lactone --) gamma-valerolactone, delta-valerolactone, the 3-methyl -1, 3-oxazolidine-2-ON, etc., an alcoholic solvent (ethylene glycol, a propylene glycol, and a glycerol --) A methyl cellosolve, 1, 2-butanediol, 1, 3-butanediol, 1, 4-butanediol, a diglycerol, polyoxy alkylene glycol, ether solvents (a methylal --), such as a cyclohexane diol and a xylene glycol 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, 1-ethoxy-2-dimethoxyethane, nitril solvents (a benzonitrile --), such as the alkoxy polyalkylene ether phosphoric acid, such as an acetonitrile and 3-methoxy propionitrile, and a phosphoric-ester solvent (an


orthophosphoric acid --) A metaphosphoric acid, a pyrophosphoric acid, a polyphosphoric acid, a phosphorous acid, trimethyl phosphate, etc., 2-imidazolidinone (1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone, etc.) Pyrrolidones, a sulfolane solvent (a sulfolane, tetramethylen sulfolane), A furan solvent (a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 2, 5-dimethoxy tetrahydrofuran), a dioxolane, a dioxane, and a dichloroethane are used by independent or mixture.

[0007] As a solvent in this invention, it is desirable that they are one kind of a carbonate system compound or two kinds or more of mixture, and it excels in charge-and-discharge efficiency, the self-discharge property, or the cycle property by the cell of the system which contains straight chain-like dimethyl carbonate also in a carbonate system compound especially. Moreover, it is still more desirable to use by the mixed stock of ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate. A dielectric constant can fall, greatly, quantity of electricity is quicker, conductivity can reach to the interior of an electrode layer by the bird clapper, and by using these mixed stocks shows the effect which was excellent in charge-and-discharge efficiency, the self-discharge property, and the cycle property besides the effect that the low-temperature property effective for charging-time shortening is also excellent. The nonwoven fabric which is low resistance, and the thing excellent in the solution maintenance property is used, for example, is chosen from one or more sorts of quality of the materials, such as glass, polyester, Teflon, polypropylene, and PTFE, to the ionic migration of an electrolytic solution as separator, or textile fabrics is mentioned. It is desirable to set on the cell of this invention, and for these electrolytic solutions and separator to use together instead of them, and to use a solid electrolyte, by using a solid electrolyte, there is neither a bias of the electrolytic solution nor a liquid spill, there is also no generation of gas, and a reliable cell can be obtained also to deformation of a cell. By using a gel solid polymer electrolyte especially, it becomes possible to obtain a more reliable thin shape flat cell. As a material, metal halogenides, such as AgCl, AgBr, and AgI, LiI, RbAg 4I5, RbAg4I4CN, etc. are mentioned by the inorganic system, for example. Moreover, by the organic system, a polyethylene oxide, polypropylene oxide, a polyvinylidene fluoride, a polyacrylamide, etc. are made into a polymer matrix, and the solid polymer electrolyte which graft-ized ionic dissociation machines, such as complex which dissolved the aforementioned electrolyte salt into the polymer matrix or these gel bridge formation objects, a low-molecular-weight polyethylene oxide, and a crown ether, to the polymer principal chain, or the gel solid polymer electrolyte which made the amount polymer of macromolecules contain the aforementioned electrolytic solution is mentioned. As a negative-electrode active material of the rechargeable battery of this invention, the intercalation material in which occlusion is possible is mentioned in alkali metal, such as n type conductive polymers, such as an alloy of alkali metal, such as alkali metal, such as Li and Na, and Li-aluminum, a polyacetylene, the poly thiophene, poly para-phenylene, and the poly pyridine, and a lithium, and intercalation material does not have generating of a dendrite, and it is safe and is desirable from being a high cycle life. Although ceramic material, such as BC2N, and carbon system material can be illustrated as an intercalation material used for a negative-electrode active material, carbon system material is desirable in respect of a cycle life and an energy density especially. By using the above electrode materials, since the sheet electrode of high-energy density and high intensity can be formed, the various mounting methods, such as winding and a

laminating, are possible. Although it does not limit especially as a form of a rechargeable battery, mounting to cylindrical, a coin type, a gum type, a flat type, or a sheet type rechargeable battery is possible.

[0008]

[Example] An example is shown below and this invention is further explained to a detail. However, this invention is not limited at all by the following examples.

 [0009] Poly aniline 13g compounded by the chemistry polymerization, using an ammonium persulfate as example 1 sulfuric acid and an oxidizer and a mean particle diameter mix and distribute in inert gas atmosphere, and use as a paint solution 30.3g [of crystal 5 vanadium oxides], and N-methyl pyrrolidone 87g 2.5 micrometers and whose maximum droplet size are 8 micrometers. This paint solution is applied on a charge collector by the thickness of 150 micrometers using a wire bar, this is dried for 15 minutes at the temperature of 100 degrees C in the atmosphere, and an electrode with a thickness of 45 micrometers is obtained. Li board was used for the negative electrode by having made this electrode into the positive electrode, and the charge-and-discharge property was measured to 1l. of mixed liquor of ethylene carbonate:DME=7:3 to the electrolytic solution using what dissolved LiCF₃SO₃ at a rate of two mols. A measuring method is the Hokuto Denko Corp. make. Using the HJ-201B type charge-and-discharge measuring device, first, after the quiescent time of 1 hour, it is 0.4mA current from charge, and it charged until the cell voltage was set to 3.7V, and hereafter, the repeat of charge and discharge was performed and the cell property was evaluated [it discharged until the cell voltage was set to 2.5V with 0.4mA current, and]. The result was shown in Table 1.

[0010] Except using LiN (CF₃SO₂)₂ as an example 2 electrolyte salt, the cell was produced like the example 1 and the cell property was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0011] Except using LiC (CF₃SO₂)₂ as an example 3 electrolyte salt, the cell was produced like the example 1 and the cell property was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0012] Except using the thing [mols / 1.8] which mixed LiCF₃SO₃ and mixed 0.2 mols for LiBF₄ as an example 4 electrolyte salt, the cell was produced like the example 1 and the cell property was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0013] Except using the thing [mols / 1.8] which mixed LiN (CF₃SO₂)₂ and mixed 0.2 mols for LiBF₄ as an example 5 electrolyte salt, the cell was produced like the example 1 and the cell property was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0014] Except using two-mol LiBF₄ as an example of comparison 1 electrolyte salt, the cell was produced like the example 1 and the cell property was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0015] Except using what added propylene carbonate to ethylene carbonate and dimethoxyethane as example 6 non-aqueous solvent, the cell was produced like the example 1 and the cell property was evaluated. The result was shown in Table 2.

[0016] Except using what added ethylene carbonate and dimethyl carbonate instead of the mixed solvent of ethylene carbonate and dimethoxyethane as example 7 non-aqueous solvent, the cell was produced like the example 1 and the cell property was evaluated. The result was shown in Table 2.

[0017] Except using what used the mixed solvent of ethylene carbonate, propylene

carbonate, and dimethyl carbonate instead of the mixed solvent of ethylene carbonate and dimethoxyethane as example 8 non-aqueous solvent, the cell was produced like the example 1 and the cell property was evaluated. The result was shown in Table 2.

[0018] Poly aniline 13g compounded by the chemistry polymerization, using an ammonium persulfate as example 9 sulfuric acid and an oxidizer and a mean particle diameter mix and distribute in inert gas atmosphere, and use as a paint solution 30.3g [of crystal 5 vanadium oxides], and N-methyl pyrrolidone 87g 2.5 micrometers and whose maximum droplet size are 8 micrometers. This paint solution is applied on a charge collector by the thickness of 150 micrometers using a wire bar, this is dried for 15 minutes at the temperature of 100 degrees C in the atmosphere, and an electrode with a thickness of 45 micrometers is obtained. Using Li board for the negative electrode by having made this electrode into the positive electrode, the electrolytic solution adjusted the liquid which mixed the benzoin iso-propyl ether of the $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 20 weight section, the ethylene carbonate 48 weight section, the dimethoxyethane 19 weight section, the ethoxyethylene glycol acrylate 12.8 weight section, the trimethylolpropane triacrylate 0.2 weight section, and the 0.1 weight sections. Sinking in and the high pressure mercury vapor lamp were irradiated in this liquid at positive, a negative electrode, and porous polypropylene separator, and the solid polymer electrolyte was compounded with each cell element. To the negative electrode, the cell property was measured using Li board. The result which carried out charge and discharge by 4.2-2.5V was shown in Table 2.

[0019] the example of reference -- the chemistry polymerization poly aniline electrode was produced as follows Poly aniline 6g which carried out the chemistry polymerization was dissolved in N-methyl pyrrolidone 24g. It coated so that it might become the thickness of 80 micrometers on an SUS foil with a thickness of 20 micrometers at the time of dryness, and this paint solution was used as the electrode. This sheet-like electrode has the good film production nature of the coat section, it is flexible, and there was no defluxion of the coat section etc. by bending etc. In addition, the following table 1 shows a cell property (cycle property), and the following table 2 shows a cell property (a cycle, self-discharge, low-temperature property).

[0020]

[Table 1]

[0021]
[Table 2]

	初期容量 (mAh/cc)	30サイクル後 (mAh/cc)	自己放電 (3日後) (%)	低温特性 (-10℃) (mAh/cc)
実施例 6	203	164	70.8	162
実施例 7	201	177	83.7	132
実施例 8	202	183	88.5	171
実施例 9	192	181	88.3	169

[0022] Hereafter, the concrete embodiment of this invention is shown.

1. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by using what contains lithium salt which has mixture of at least one kind of active material (1), and at least one kind of active material (2) as electrode material, and has at least one kind of sulfonic-acid system anion as electrolyte in nonaqueous electrolyte rechargeable battery which consists of positive electrode, electrolyte, and negative electrode at least.

2. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 1 whose active material (1) is fusibility conductive polymer.

3. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 2 whose active material (1) is poly aniline.

4. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 1, 2, or 3 whose active materials (2) are banazin-san ghosts.

5. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 1, 2, 3, or 4 whose amounts of active material (2) are 60 - 90wt% in active material (1) and mixture of (2).

6. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 1, 2, 3, 4, or 5 with which mixture of active material (1) and active material (2) is compounded by mechanochemical means.

7. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 1, 2, 3, 4, or 5 compounded when mixture of active material (1) and active material (2) manufactures active material (1) chemically or electrochemically under existence of active material (2).

[0023] 8. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7 which is those in which electrolyte contains lithium salt which has at least one kind of sulfonic-acid system anion expressed with formula $\text{LiX}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$.

9. Nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 8 which is at least one sort of lithium salt chosen from group which consists of lithium salt in which lithium salt expressed with formula $\text{LiX}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$ has sulfonic-acid system anion expressed with formula LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, and $\text{LiCH}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

10. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 8 or 9 which is the things containing at least one sort of things chosen from the group which consists of lithium salt in which the electrolyte had the halogenide anion of Va group element, the halogenide anion of an IIIa group element, and a perchloric acid anion.

11. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 10 which is that in

which an electrolyte contains two kinds of lithium salt expressed with formulas $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and LiBF_4 .

12. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, or 11 which is those in which an electrolyte contains at least one kind of carbonate system compound.

13. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 12 whose carbonate system compound is dimethyl carbonate.

14. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 12 or 13 which is those in which an electrolyte contains the mixture of propylene carbonate, ethylene carbonate, and dimethyl carbonate.

15. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, or 14 whose electrolytes are solid polymer electrolytes.

16. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the above 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, or 15 whose intercalation material used for a negative-electrode active material is carbon system material.

[0024]

[Effect]

1. The charge-and-discharge property has been improved by combining with the composite electrode high and formed by the active material (1) and the active material (2) the electrolyte using the lithium salt which has a claim 1 sulfonic-acid system anion, rapid charge and discharge became possible, and the cell by which the cycle property and the low-temperature property have been improved was obtained.

2. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the electrode excellent in the mechanical strength was obtained by using a claim 2 fusibility conductive polymer.

3. Since the potential flat part of the discharge curve of a claim 3 benzidine-salt was comparatively close to the electrode potential accompanying anion insertion of a conductive polymer, and desorption, the cell of a high energy was obtained.

4. Make at least one sort of lithium salt chosen from the group which consists of lithium salt which has the sulfonic-acid system anion expressed with claim 4 formula LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, and $\text{LiCH}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, especially the lithium salt expressed with $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ contain. The cell of the high power excellent in the cycle property and the current characteristic and high-energy density was obtained.

5. In addition to claim 5 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, the cell which prevented the corrosion of a charge collector was obtained by using one more or more kinds of specific lithium salt.

6. a claim 6 -- by using two kinds of lithium salt, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and LiBF_4 , the corrosion of a charge collector was prevented and the cell of high-energy density was obtained

7. The solvent of a claim 7 carbonate system is a high dielectric constant, and the cell in which the outstanding charge-and-discharge property is shown was obtained.

8. By using the mixed solvent of claim 8 ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate, self-discharge was suppressed and the cell which raised the cycle property was obtained.

9. By using claim 9 solid polymer electrolyte, there are not deviation of the electrolytic solution and a liquid spill, there is no generation of gas, and the reliable cell was obtained also to deformation of a cell.

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08287951 A**

(43) Date of publication of application: **01 . 11 . 96**

(51) Int. Cl.

H01M 10/40

(21) Application number: **07108988**

(22) Date of filing: **10 . 04 . 95**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor: **HAYASHI YOSHITAKA
KATAGIRI NOBUO
KUROSAWA YOSHIKO
KAHATA TOSHIYUKI
OSAWA TOSHIYUKI**

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which is excellent in a low temperature characteristic, a self-discharging characteristic and a cycle characteristic and uses a composite electrode of a soluble conductive high polymer and a particle-like electrochemical active material.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte secondary

battery is composed of at least a positive electrode, electrolyte and a negative electrode. A mixture of at least one kind of conductive high polymer material and at least one kind of particle-like electrochemical active material as an electrode material or a material containing at least one kind of sulfonic acid type anion as electrolyte, is used in this nonaqueous electrolyte secondary battery.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-287951

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-108988

(22) 出願日 平成7年(1995)4月10日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 林 嘉隆

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 片桐 伸夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 黒沢 美子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、低温特性、自己放電特性、サイクル特性に優れた、可溶性導電性高分子と粒子状電気化学活物質との複合電極を用いた非水電解質二次電池の提供を目的とする。

【構成】 少なくとも正極、電解質および負極からなる非水電解質二次電池において、電極材料として少なくとも一種類の導電性高分子材料と少なくとも一種類の粒子状電気化学活物質との混合物、また電解質として少なくとも一種類のスルホン酸系アニオンを有するリチウム塩を含有するものを用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも正極、電解質および負極からなる非水電解質二次電池において、電極材料として少なくとも一種の導電性高分子材料と少なくとも一種の粒子状電気化学活物質との混合物、また電解質として少なくとも一種のスルホン酸系アニオンを有するリチウム塩を含有するものを用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 導電性高分子が、可溶性導電性高分子である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 粒子状電気化学活物質が、バナジウム酸化物である請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 電解質が式 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ および $\text{LiCH}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ で表わされるスルホン酸アニオンを有するリチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種のリチウム塩を含有するものである請求項1、2または3記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 電解質がV族元素のハロゲン化物アニオン、III族元素のハロゲン化物アニオンおよび過塩素酸アニオンを持ったリチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含有するものである請求項1、2、3または4記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 電解質が、式 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiBF_4 で表される2種類のリチウム塩を含有するものである請求項5記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 電解質が、少なくとも1種類のカーボネート系化合物を含有するものである請求項1、2、3、4、5または6記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 電解質が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合物を含有するものである請求項7記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 電解質が、高分子固体電解質である請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来技術】 近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩は目ざましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチールカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて、新しい小型のメモリーメディアであるメモリーカードの研究も進められている。このよう

な電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中で、これらの電力をささえる二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛電池やニッケルカドミウム電池にかわる高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速に進められてきた。リチウム二次電池の活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 CoO_2 、 V_2O_5 、 FeS_2 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 VSe_2 、 MnO_2 などの遷移金属酸化物、これらとLiとの複合酸化物、あるいは遷移金属カルコゲン化合物であり、無機材料を活物質として使用した例が数多く研究されている。このような材料は、リチウムイオンを電気化学的に可逆的にその構造内に出し入れが可能であり、この性質を利用することによりリチウム二次電池の開発が進められてきた。このような無機材料を活物質とするリチウム二次電池は、一般に活物質自体の密度が高いため、高いエネルギー密度の電池を構成しやすいという特徴を持つ。反面、電池の充放電に伴う電極反応における活物質中のリチウムイオンの拡散速度が遅く、このため、高負荷時に電圧降下をおこし、急速充放電が損なわれやすい。また、無機活物質自体、加工性がないとともに導電性も乏しいことが多いため、電極への加工には、結着剤や導電剤を添加するのが一般的である。この際に用いられる結着剤の条件としては、電解液に溶解しない高融点物質であり、十分に微粒子である、といったものが挙げられ、現在、テフロンあるいはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系の結着剤によって固定され、その間にあるアセチレンブラックなどの導電助剤から集電を行っている。充放電の繰り返し、即ち、無機活物質結晶中への電解質カチオンの挿入-放出を繰り返す際、活物質としての能力を持たないポリオレフィン系の結着剤が上記の電解質カチオンの挿入-放出の効率を下げ、且つ、重量当り、体積当りのエネルギー効率の低下をも招くことになる。このような無機材料を活物質とするリチウム二次電池の開発過程の中で近年になってリチウム二次電池の電極活物質の可能性としてアニオンを可逆的に吸蔵放出させることで電極反応を行える導電性高分子の発見があった。導電性高分子の電池への応用例としては、ポリアセチレン（例えば、特開昭56-136489）、ポリピロール（例えば、第25回電池討論会、講演要旨集、p2561、1984）、ポリアニリン（例えば、電気化学協会 第50回大会、講演要旨集、p2281・1984）などが報告されている。導電性高分子は、電極材料として軽量で高出力密度等の特徴を有するほか、材料特有の性質である導電性により集電性に優れ100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示す。また、自己結着性が良好であるなど無機材料にない特徴を有している。しかしながら、導電性高分子はかさ密度が無機活物質に比べ低いため、体積エネルギー密度が小さいという問題があり、これを解決するため、導電性高分子と無機活物質とを複合し互いの短所を

補うということが提案されている（特開平3-301068）。このような電極材料と組み合わせる電解質として従来、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 などが主に検討されてきた。しかし、これらの電解質は低温、高温などの厳しい環境下において、性能劣化が大きい、サイクル特性が良くないなどの欠点があった。そこで低温特性、サイクル特性の改善を目的として LiCF_3SO_3 を用いることが提案されている（例えば、特開平2-15568、特開平4-233168など）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のように可溶性導電性高分子と粒子状電気化学活物質の複合電極と電解質とを組み合わせた系において、従来、低温特性、サイクル特性、自己放電特性などの性能劣化が大きいといった問題があった。そこで、本発明は、可溶性導電性高分子と粒子状電気化学活物質との複合電極を用いた系で、低温特性、自己放電特性、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0004】

【発明を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、可溶性導電性高分子と粒子状電気化学活物質との複合電極を用い、この電極と最適な組み合わせとなる電解質を検討し、選択した結果、本発明者らは少なくとも正極、電解質および負極を組合せてなる非水電解質二次電池において、少なくとも一種類の導電性高分子〔以下、活物質（1）ともいう〕と少なくとも一種類の粒子状電気化学活物質〔以下、活物質（2）ともいう〕との複合電極と少なくとも一種類のスルホン酸系アニオンを有するリチウム塩を含む電解質を組合わせて用いることにより、低温特性、自己放電特性、サイクル特性などが大幅に改善された非水電解質二次電池が得られることを見だし本発明に至った。即ち、本発明は少なくとも一種類の導電性高分子と少なくとも一種類の粒子状電気化学活物質との複合電極を用い、少なくとも一種類のスルホン酸系アニオンを有するリチウム塩を含む電解質を組合わせて用いた非水電解質二次電池に関する。本発明の導電性高分子とは、①活物質としての能力を有する、②電解液に溶解しない、③高分子材料間の結着性を有している、④導電性を示す材料であり、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリジフェニルベンジン、ポリビニルカルバゾール、ポリトリフェニルアミン等のRedox活性導電性高分子材料を挙げることができるが、前記導電性高分子としては可溶性高分子を用いる場合に特に効果は大きい。可溶性導電性高分子としては、ポリヘキシルチオフェン、ポリドデシルチオフェン等のポリ長鎖アルキルチオフェン、ポリアルコキシルチオフェン、ポリアルコキシルピロール、ポリアニリン等を使用することができる。これらの中でも、重量当りの電気容量が比較的大き

く、比較的安定に充放電を行うことができるポリアニリンが好ましい。ポリアニリンは、化学重合、電解重合等によってアニリンを重合して製造されるが、特に化学重合によって製造したポリアニリンによって作製したシート状電極は製膜性が良好であり、かつフレキシブル性に富む。これらの高分子材料は、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に溶解して使用できる。

【0005】本発明の二次電池に用いた電極では、少なくとも一種類の活物質（1）および少なくとも一種類の活物質（2）を混合することにより軽量で高出力密度、集電性に優れ、成形加工性に優れるといった無機材料にない特徴を有する電極を実現できる。少なくとも一種類の活物質（1）と活物質（2）の混合物を正極に用いた場合について述べると、正極活物質中における活物質（2）の量は98wt%以内の範囲において有効であり、98wt%以上では結着力やイオン導電性の点で問題があり、30wt%以下ではエネルギー密度的に顕著な効果は認められず、両者の活物質、特に活物質（2）の性能を十分に引き出すことはできない。電極の機械的強度も考慮すると、活物質（2）の量は好ましくは65～95wt%である。また、導電性高分子材料である活物質（1）は結着剤として活物質（2）を固定する。この時、活物質（2）は、活物質（1）に全体を包括される形態となり、その結果、活物質（2）の回り全てが導電性を帯びることとなる。活物質（1）と活物質（2）の複合方法としては、

- I. 活物質（1）、（2）を適量採取し、十分混合する方法、
- II. 活物質（1）を少なくとも一部溶解する溶媒中で活物質（1）と（2）を十分混合する方法、
- III. 活物質（2）の存在下で活物質（1）を化学的あるいは電気化学的に製造することにより複合する方法などが好ましく用いられる。特に、均一な割合で活物質（1）、（2）を複合化するためには、手法Iでメカノケミカル的手法による複合を行なうことがさらに好ましく、高密度の複合電極を得るという点においては、IIの手法を用いることが好ましい。またI、IIの手法を両方用いることも可能である。また、本発明における前記活物質（1）と活物質（2）よりなる電極は加工性に優れ、フレキシブルなため、シート状電極を作製するのに適しており、薄型の電池を作る際の電極として優れた性能を発揮することが確認された。活物質（2）としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 CoO_2 、 NiO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 V_3O_5 、 Cr_2O_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS 等の金属硫化物、これらの化合物とリチウムの複合酸化物、炭素体から選ばれる1種またはそれ以上の複合体等を例示することができる。中でもバナジウム酸化物は、活物質（1）と動作電位が近いと

いうこともあり好ましい。

【0006】本発明における電解質塩としては、スルホン酸系アニオンを有するリチウム塩の少なくとも1種の電解質を用いる。前記スルホン酸系アニオンを有する電解質塩は、 $\text{LiX}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$ [Xは、N、C、OまたはCR (Rはアルキル基)であり、nは1~3の整数である。] のように表せるものであるが、その例としては、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCH}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などがあり、特に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いることが好ましい。これらの電解質は電極活物質である活物質(1)に浸透しやすく、そのため短時間での充電が可能となる、サイクル特性が改善されるなどの効果がある。エチレンカーボネートなどを溶媒として用いた電解質は、低温になると導電性が劣化するといった問題があるが、スルホン酸系アニオンを有するリチウム塩を用いることにより低温特性が改善されるなどの効果もある。前記スルホン酸系電解質に含有するリチウム塩には、さらに他の種類の電解質を混合したものであってもよい。例えば、スルホン酸系リチウム塩の他にVa族元素のハロゲン化合物アニオン、IIIA族元素のハロゲン化合物アニオン、過塩素酸アニオンを持ったリチウム塩のうち少なくとも1種類を含有させると集電体の腐食を防ぐことができるので好ましい。なかでも、さらに一層、集電体の腐食を防ぎ、かつ高エネルギー密度の電池を得ることができるので、式 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiBF_4 を組み合わせる場合がさらに好ましい。電解質の構成要素である非水溶媒としては、通常、カーボネート溶媒(プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど)、アミド溶媒(N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン)、ラクトン溶媒(γ -ブチラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチルー1, 3-オキサゾリジノー2-オン等)、アルコール溶媒(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジオール、キシレングリコール等)、エーテル溶媒(メチラール、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-ジメトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等)、ニトリル溶媒(ベンゾニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、燐酸類及び燐酸エステル溶媒(正燐酸、メタ燐酸、ピロ燐酸、ポリ燐酸、亜燐酸、トリメチルホスフェート等)、2-イミダゾリジノン類(1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン等)、ピロリドン類、スルホラン溶媒(スルホラ

ン、テトラメチレンスルホラン)、フラン溶媒(テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン)、ジオキソラン、ジオキサン、ジクロロエタンを単独あるいは混合で用いられる。

【0007】本発明における溶媒としては、カーボネート類系化合物の1種類、または2種類以上の混合物であることが好ましく、特に、カーボネート系化合物の中でも直鎖状のジメチルカーボネートを含む系の電池では充放電効率、自己放電特性あるいはサイクル特性などに優れている。また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合系で用いることはさらに好ましい。これらの混合系を用いることにより、誘電率が低下し、導電率が大きくなることにより電気量がより速く電極膜の内部まで達することができ、充電時間短縮に効果的である、低温特性も優れているといった効果のほかに、充放電効率、自己放電特性、サイクル特性において優れた効果を示す。セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持特性に優れたものが用いられ、例えば、ガラス、ポリエステル、テフロン、ポリプロピレン、PTFE等の1種以上の材質から選ばれる不織布、または織布が挙げられる。本発明の電池において、これら電解液、セパレータの代わりあるいは併用して固体電解質を用いることが好ましく、固体電解質を用いることにより電解液の偏りや、漏液がなく、ガス発生もなく、電池の変形に対しても信頼性の高い電池を得ることができる。中でもゲル状高分子固体電解質を用いることにより、より信頼性の高い薄型扁平電池を得ることが可能となる。材料としては、例えば、無機系では AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 LiI 等の金属ハロゲン化合物、 RbAg_4I_6 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_6\text{CN}$ 等が挙げられる。また、有機系ではポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリックスとし、前記の電解質塩をポリマーマトリックス中に溶解した複合体、あるいはこれらのゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサライド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、あるいは高分子量重合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質が挙げられる。本発明の二次電池の負極活物質としては、 Li 、 Na などのアルカリ金属、 $\text{Li}-\text{Al}$ 等のアルカリ金属の合金、ポリアセチレン、ポリチオフエン、ポリパラフェニレン、ポリピリジン等のn型導電性高分子、リチウム等のアルカリ金属を吸蔵可能なインターカレート材料が挙げられ、インターカレート材料がデンドライトの発生がなく安全であり、高サイクル寿命であることから好ましい。負極活物質に用いるインターカレート材料としては BC_2N 等のセラミック材料、炭素系材料が例示できるが、中でもサイクル寿命、エネルギー密度の点で炭素

系材料が好ましい。上記のような電極材料を用いることにより、高エネルギー密度、高強度のシート電極が形成可能であるため、巻回、積層など多様な実装方法が可能である。二次電池の形態としては特に限定するものではないが、円筒型、コイン型、ガム型、扁平型あるいはシート型二次電池への実装が可能である。

【0008】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明する。しかし、本発明は以下の実施例によってなんら限定されるものではない。

【0009】実施例1

硫酸、酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いて化学重合で合成したポリアニリン13g、平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 、最大粒径が $8\mu\text{m}$ の結晶5酸化バナジウム30.3g、N-メチルピロリドン87gを不活性ガス雰囲気中で混合、分散し、塗料溶液とする。この塗料溶液をワイヤーバーを用いて $150\mu\text{m}$ の厚さで集電体上に塗布し、これを大気中で 100°C の温度で15分間乾燥させ、 $45\mu\text{m}$ の厚さの電極を得る。この電極を正極として、負極にLi板を用い、電解液には、エチレンカーボネート:DME=7:3の混合液1リットルに対し、 LiCF_3SO_3 を2モルの割合で溶解したものを用いて、充放電特性を測定した。測定方法は、北斗電工(株)製HJ-201B型の充放電測定装置を用い、まず、充電方向から0.4mAの電流で、電池電圧が3.7Vになるまで充電し、1時間の休止時間の後、0.4mAの電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電し、以下、充放電の繰り返しを行い、電池特性を評価した。その結果を表1に示した。

【0010】実施例2

電解質塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いる以外は、実施例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表1に示した。

【0011】実施例3

電解質塩として $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いる以外は、実施例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表1に示した。

【0012】実施例4

電解質塩として LiCF_3SO_3 を1.8モル、 LiBF_4 を0.2モルを混合したものを用いる以外は、実施例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表1に示した。

【0013】実施例5

電解質塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を1.8モル、 LiBF_4 を0.2モルを混合したものを用いる以外は、実施例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表1に示した。

【0014】比較例1

電解質塩として2モルの LiBF_4 を用いる以外は、実施例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。そ

の結果を表1に示した。

【0015】実施例6

非水溶媒としてエチレンカーボネートとジメトキシエタンにプロピレンカーボネートを加えたものを用いる以外は、実施例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表2に示した。

【0016】実施例7

非水溶媒としてエチレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒の代わりにエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを加えたものを用いる以外は、実施例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表2に示した。

【0017】実施例8

非水溶媒としてエチレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒の代わりにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒を用いたものを用いる以外は、実施例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。その結果を表2に示した。

【0018】実施例9

硫酸、酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いて化学重合で合成したポリアニリン13g、平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 、最大粒径が $8\mu\text{m}$ の結晶5酸化バナジウム30.3g、N-メチルピロリドン87gを不活性ガス雰囲気中で混合、分散し、塗料溶液とする。この塗料溶液をワイヤーバーを用いて $150\mu\text{m}$ の厚さで集電体上に塗布し、これを大気中で 100°C の温度で15分間乾燥させ、 $45\mu\text{m}$ の厚さの電極を得る。この電極を正極として、負極にLi板を用い、電解液は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 20重量部、エチレンカーボネート48重量部、ジメトキシエタン19重量部、エトキシエチレングリコールアクリレート12.8重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート0.2重量部、0.1重量部のベンゾインイソプロピルエーテルを混合した液を調整した。この液を正、負極及び多孔性ポリプロピレンセパレータに含浸、高圧水銀灯を照射し、各電池要素に高分子固体電解質を複合した。負極にはLi板を用い、電池特性を測定した。4.2~2.5Vで充放電した結果を表2に示した。

【0019】参考例

以下のように化学重合ポリアニリン電極を作製した。化学重合したポリアニリン6gをN-メチルピロリドン24gに溶解した。この塗料溶液を厚さ $20\mu\text{m}$ のSUS箔上に乾燥時 $80\mu\text{m}$ の厚さになるようにコーティングを行い電極とした。このシート状電極はコート部の製膜性が良好であり、フレキシブルであり、曲げなどによってもコート部の脱落などはなかった。なお、下表1は、電池特性(サイクル特性)を示し、また、下表2は、電池特性(サイクル、自己放電、低温特性)を示すものである。

【0020】

【表1】

	初期特性 (mAh/cc)	30サイクル後 (mAh/cc)
実施例1	211	191
実施例2	199	183
実施例3	186	169
実施例4	205	199
実施例5	201	195
比較例1	218	146

【0021】

【表2】

	初期容量 (mAh/cc)	30サイクル後 (mAh/cc)	自己放電 (3日後) (%)	低温特性 (-10℃) (mAh/cc)
実施例6	203	164	70.8	162
実施例7	201	177	83.7	132
実施例8	202	183	88.5	171
実施例9	192	181	88.3	169

【0022】以下、本発明の具体的実施態様を示す。

1. 少なくとも正極、電解質および負極からなる非水電解質二次電池において、電極材料として少なくとも一種類の活物質(1)と少なくとも一種類の活物質(2)との混合物、また電解質として少なくとも一種類のスルホン酸系アニオンを有するリチウム塩を含有するものを用いることを特徴とする非水電解質二次電池。
2. 活物質(1)が、可溶性導電性高分子である前記1の非水電解質二次電池。
3. 活物質(1)が、ポリアニリンである前記2の非水電解質二次電池。
4. 活物質(2)が、バナジウム酸化物である前記1、2または3の非水電解質二次電池。
5. 活物質(1)と(2)の混合物において、活物質(2)の量が60~90wt%である前記1、2、3または4の非水電解質二次電池。
6. 活物質(1)と活物質(2)の混合物がメカノケミカル的手段により複合されたものである前記1、2、3、4または5の非水電解質二次電池。
7. 活物質(1)と活物質(2)の混合物が活物質

(2)の存在下で活物質(1)を化学的あるいは電気化学的に製造することにより複合したものである前記1、2、3、4または5の非水電解質二次電池。

【0023】8. 電解質が式 $\text{LiX}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$ で表わされる少なくとも1種類のスルホン酸系アニオンを有するリチウム塩を含有するものである前記1、2、3、4、5、6または7の非水電解質二次電池。

9. 式 $\text{LiX}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$ で表わされるリチウム塩が、式 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ および $\text{LiCH}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ で表わされるスルホン酸系アニオンを有するリチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種のリチウム塩である前記8の非水電解質二次電池。

10. 電解質がVa族元素のハロゲン化物アニオン、IIIA族元素のハロゲン化物アニオンおよび過塩素酸アニオンを持ったリチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含有するものである前記8または9の非水電解質二次電池。

11. 電解質が、式 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiBF_4 で表わされる2種類のリチウム塩を含有するもので

ある前記10の非水電解質二次電池。

12. 電解質が少なくとも1種類のカーボネート系化合物を含有するものである前記1、2、3、4、5、6、7、8、9、10または11の非水電解質二次電池。

13. カーボネート系化合物がジメチルカーボネートである前記12の非水電解質二次電池。

14. 電解質がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合物を含有するものである前記12または13の非水電解質二次電池。

15. 電解質が高分子固体電解質である前記1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の非水電解質二次電池。

16. 負極活物質に用いるインターカレート材料が、炭素系材料である前記1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14または15の非水電解質二次電池。

【0024】

【効果】

1. 請求項1

スルホン酸系アニオンを有するリチウム塩を用いた電解質はイオン伝導度が高く、活物質(1)と活物質(2)で形成された複合電極と組み合わせることにより、充放電特性が改善され急速充放電が可能となり、サイクル特性、低温特性の改善された電池が得られた。

2. 請求項2

可溶性導電性高分子を用いることにより機械的強度に優れた電極を有する非水電解質二次電池が得られた。

3. 請求項3

バナジウム酸化物の放電曲線の電位平坦部が導電性高分*

*子のアニオン挿入、脱離にともなう電極電位に比較的近いため高エネルギーの電池が得られた。

4. 請求項4

式 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ および $\text{LiCH}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ で表されるスルホン酸系アニオンを有するリチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種のリチウム塩、特に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ で表されるリチウム塩を含有させることにより、サイクル特性、電流特性に優れた高出力、高エネルギー密度の電池が得られた。

5. 請求項5

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ に加え、さらに1種類以上の特定のリチウム塩を用いることにより集電体の腐食を防いだ電池が得られた。

6. 請求項6

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiBF_4 の2種類のリチウム塩を用いることにより集電体の腐食を防ぎ、高エネルギー密度の電池が得られた。

7. 請求項7

20 カーボネート系の溶媒は高誘電率であり、優れた充放電特性を示す電池が得られた。

8. 請求項8

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒を用いることにより、自己放電を抑え、サイクル特性を向上させた電池が得られた。

9. 請求項9

高分子固体電解質を用いることにより、電解液の片寄り、漏液がなく、ガス発生がなく、電池の変形に対しても信頼性の高い電池が得られた。

30

フロントページの続き

(72)発明者 加幡 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 ※

※(72)発明者 大澤 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内